Ueber die Einwirkung einiger Aldehyde auf Methyl- resp. Aethylamin und die Reduktion der Kondensationsprodukte.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Mittwoch, den 19. März 1902, mittags 12¼ Uhr

in der Aula Leopoldina

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

öffentlich verteidigen wird

Carl Andree.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Fritz Jander**
Herr cand. phil. **Georg Schwabbauer.**

Breslau,
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Dem Andenken meines Vaters.

Meiner Mutter.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im Wintersemester 1900/91, und im Sommersemester 1901 im hiesigen chemischen Universitäts-Institut ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

Herrn **Prof. Dr. Hintze**

und Herrn **Prof. Dr. Frech**

versichern, dass die Anregung und Förderung, die ich während meiner Studienzeit durch sie erfuhr, mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben wird.

Den Herren Privatdozenten

Dr. Scholtz

Dr. Herz

Dr. Volz

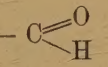
sowie den Herren Assistenten

Dr. Wysogorski

und **Dr. Baumann**

danke ich gleichfalls bestens für die freundliche Unterstützung, die sie mir jederzeit zu Teil werden liessen.

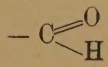
Eine überaus wichtige Rolle in der synthetischen Chemie haben die Aldehyde gespielt. Die ungemeine Beweglichkeit des Moleküls, beruhend auf dem in der für die Aldehyde typischen Gruppe



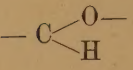
mit zwei Valenzen an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatom, lassen sie mit den Verbindungen mit untereinander doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen im Molekül, den „ungesättigten" Kohlenstoffverbindungen vergleichen.

Die wichtigsten Reaktionen der Aldehyde sind ihre leichte Oxydierbarkeit zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, die Möglichkeit, sie zu reduzieren zu primären Alkoholen, ihre Fähigkeit andere Atomgruppen zu addieren und vor allem die Leichtigkeit, mit der sie Kondensationsreaktionen eingehen.

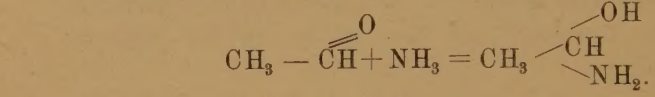
Was die Additionsfähigkeit anbetrifft, so addieren die Aldehyde glatt Ammoniak unter Bildung von Aldehydammoniaken. Mit derselben Leichtigkeit Natriumbisulfit unter Bildung krystallisierter Verbindungen, ferner Cyanwasserstoff, wobei Nitrile höherer Säuren entstehen. Diese Additionsprodukte lassen sich leicht wieder rückwärts zersetzen. Eine Erklärung des Vorganges ist wohl darin zu suchen, dass das doppelt gebundene Sauerstoffatom sich mit einer Valenz vom Kohlenstoff loslöst, also aus der Gruppe



in die Gruppe



übergeht. Es sind nunmehr sowohl am Sauerstoff wie am Kohlenstoff noch je eine Valenz frei, die das Bestreben haben, sich abzusättigen und zwar nimmt das Sauerstoffatom ein Atom Wasserstoff unter Bildung der Hydroxylgruppe auf, während der Rest des zu addierenden Moleküls sich an den Kohlenstoff anlagert, so z. B. bei der Addition von Ammoniak zu Aldehydammoniak



In gleicher Weise ist der Mechanismus der anderen Additionsreaktionen zu erklären.

Von viel weitgehenderer Bedeutung und viel grösserer Vielseitigkeit sind die Kondensationsreaktionen, die die Aldehyde mit anderen Molekülen eingehen. Diese Vereinigung findet unter Austritt von Wasser u. s. w. statt, wenn man mit Ladenburg[1]) unter Kondensation eine Reaktion versteht, bei welcher zwei oder mehrere gleiche oder chemisch ähnliche Moleküle zuweilen unter Austritt einfacherer Moleküle wie H,H_2O,NH_3, sich zu einem neuen Molekül vereinigen.

Kondensationsreaktionen der Aldehyde finden statt mit Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Phenolen, Säuren und Basen.

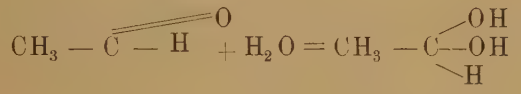
Bei diesen Vorgängen macht man den Unterschied zwischen einer Aldol- und Aldehydkondensation. Unter einer Aldolkondensation versteht man nach Wurtz[2]) einen Vorgang, den man sich leicht durch eine Hydratbildung des Aldehydes und nachheriger Abspaltung eines der beiden ge-

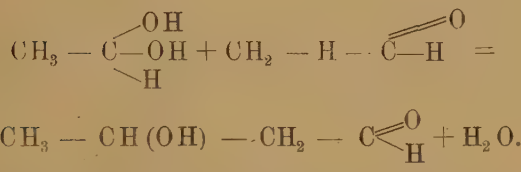
---

[1]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie III, 48.

[2]) Jahresber. 1872, 448 — Ber. 5, 326, 434, 533. 729 — Ber. 6, 676. — Ber. 14, 20, 59.

bildeten Hydroxyle mit einem Wasserstoffatom eines zweiten Aldehydmoleküls erklären kann.



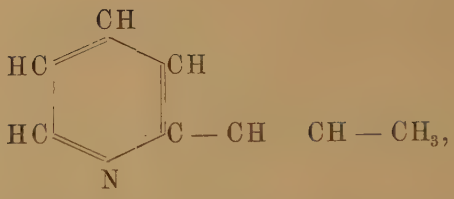


Behandelt man jedoch Aldehyd mit wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink, Natriumacetat, Aluminiumchlorid u. s. w. so treten zwei Moleküle Aldehyd zusammen, indem das Sauerstoffatom des einen mit zwei Wasserstoffatomen des anderen austritt und die Reste der Moleküle sich aneinanderlagern, wobei ein Molekül Wasser und eine ungesättigte Verbindung entstehen. Zu dieser, nach der Aldehydkondensation entstehenden Verbindung gelangt man auch vom Aldol aus, indem auch hier sich die Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom der benachbarten CH_2-Gruppe zu Wasser vereinigt und gleichfalls eine ungesättigte Verbindung, der Krotonaldehyd, entsteht.

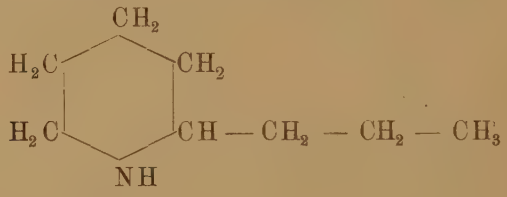
Das Kondensationsvermögen der Aldehyde dehnt sich, wie erwähnt, auf die verschiedensten Körperklassen aus, sodass mit ihrer Hilfe überaus zahlreiche Synthesen ausgeführt werden konnten.

In besonderer Weise hat Ladenburg die Aldehyde zu Kondensationsreaktionen herangezogen, indem er sie auf Pyridinbasen einwirken liess.

Sehr wichtig und bemerkenswert ist hierbei die Synthese des Coniin, als erster Fall einer vollständigen Synthese eines Alkaloids. Bei der Einwirkung von Paraldehyd auf α-Picolin bei höherer Temperatur erhielt Ladenburg das α-Allyl-Pyridin, von folgender Konstitutionsformel:



das bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α-Propylpiperidin oder inaktives Coniin ergab.



das bei der Spaltung mit Weinsäure das d-Coniin lieferte.

Tritt hier die Pyridinbase mit dem Aldehyd unter Abspaltung von Wasser zusammen, so gelang es Ladenburg weiterhin, diese Anlagerung des Aldehydes auch ohne Wasserabspaltung zu erreichen, und so eine neue Körperklasse, die der nach ihm als Alkine bezeichneten Verbindungen, zu entdecken.

$$C_5H_4NCH_3 + H - COH = C_5H_4NCH_2 - CH_2(OH).$$

Beide Reaktionen gaben Ladenburg's Schülern Gelegenheit, die Kenntnis der Pyridinderivate durch zahlreiche Körper zu erweitern. Es genüge, von diesen Arbeiten einige in neuerer Zeit gelieferte anzuführen.

Baurath[1]) erhielt aus α-Picolin und Benzaldehyd das α-Styrilpyridin oder α-Stilbazol

$$C_5H_4N - CH = CH - C_6H_5$$

Buntzel[2]) verwendete Zimmtaldehyd und erhielt α-Phenyl-Pyridylbutin

$$C_5H_4N - CH = CH - CH = CH \cdot C_6H_5$$

---

[1]) Ber. 21, 818.

[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1891.

Dehnel[1]) kondensierte α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit Benzaldehyd und erhielt α'Phenyl-α-Stilbazol, ebenso aus Salicylaldehyd α'Phenyl-α-o-Oxystilbazol.

Thiemich[2]) stellte das Piperonyl-α-Picolin aus Piperonal und α-Picolin her.

Von Arbeiten in der Alkinreihe seien erwähnt:

Matzdorff[3]), welcher das Picolyl-Aethyl-Alkin

$$C_5H_4NCH_2 — CH(OH) — C_2H_5$$

aus Propionaldehyd und α-Picolin gewann.

Klein[4]) kam bei der Einwirkung von Furfurol auf α-Picolin zum Picolyl-Furyl-Alkin

$$C_5H_4NCH_2 — CH(OH) — C_4H_3O,$$

Adam[5]) zum Lutidyl-Alkin aus Formaldehyd und α-Aethyl-Pyridin.

Engels[6]) konnte das α-γ-Lutidinalkin aus den Reaktionsprodukten von α-γ-Lutidin und Formaldehyd isolieren.

Backe[7]) das p-Isopropyl-Phenyl-α-Picolyl-Alkin aus Cuminol und α-Picolin

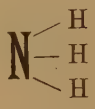
$$C_5H_4N — CH_2 — CH(OH) — C_6H_4C_3H_7.$$

Von weiterem Interesse ist die Einwirkung von Aldehyden auf Amine. Amine leiten sich bekanntlich vom Ammoniak, in welchem die drei Valenzen des Stickstoffatoms durch einwertige H-Atome abgesättigt sind, ab. Diese Wasserstoffatome lassen sich nun der Reihe nach durch andere einwertige Gruppen, z. B. Alkylgruppen, ersetzen. Je nach der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome entstehen primäre oder Aminbasen, sekundäre oder Imidbasen, tertiäre oder Nitrilbasen.

---

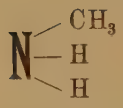
[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.
[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1897.
[3]) Ber. 23, 2709.
[4]) Ber. 23, 2693.
[5]) Ber. 24, 1673.
[6]) Inaug.-Diss. Breslau 1900.
[7]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.

Das Schema für diese Basen würde also sein

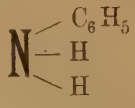


Ammoniak.

für primäre:

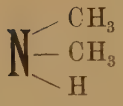


Methylamin

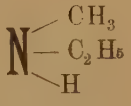


Phenylamin-Anilin

für sekundäre:

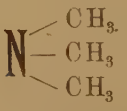


Dimethylamin



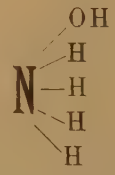
Methylaethylamin

für tertiäre:

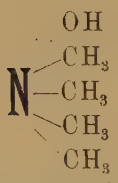


Trimethylamin

Eine weitere hierher gehörige Klasse von Basen bilden die quaternären oder Ammoniumbasen, welche man erhält wenn man im hypothetischen Ammoniumhydroxyd alle vier, mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt z. B. aus



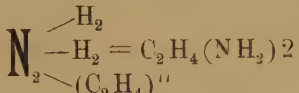
Ammoniumhydroxyd



Tetramethylammoniumhydroxyd.

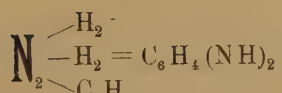
Alle diese Basen sind in ihren Eigenschaften ihrer Stammbase, dem Ammoniak, sehr ähnlich, ja selbst stärker basisch, so reichen die Ammoniakbasen an das Kaliumhydroxyd heran.

Von diesen sogen. Monaminen sind zu unterscheiden die Di- und Triamine, welche sich von zwei resp. drei Molekülen Ammoniak ableiten, indem Wasserstoff gegen ein zwei- resp. dreiwertiges Alkoholradikal eingetauscht wird z. B.



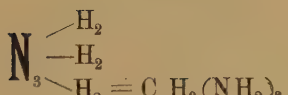
Aethylendiamin

oder



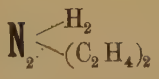
Phenylendiamin

ferner



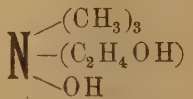
Triamidobenzol

In gleicher Weise kann man sekundäre und tertiäre Basen ableiten z. B.



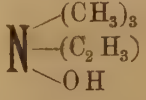
Diaethylendiamin

Quaternäre Basen dieser Art, die noch einwertige Alkoholradikale enthalten, existieren gleichfalls z. B.



Cholin

das durch Austausch der Hydroxylgruppen gegen J und Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in



Neurin

oder Trimethylvinylammoniumoxydhydrat, übergeht.

Lässt man in einem Molekül Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch das zweiwertige Alkoholradikal vertreten, so erhält man die „Imine“

z. B. $(C_5H_{10})''NH$

Pentamethylenimin.

Die vorerwähnten Aminbasen reagieren nun leicht mit Aldehyden, indem sie unter Austritt von Wasser Kondensationsprodukte liefern.

Es mögen zunächst einige dieser Kondensationen von Aminen mit Aldehyden Erwähnung finden.

Zaunschirm[1]) kondensierte Benzaldehyd mit Methylamin und erhielt das

Benzylidenmethylamin

$C_6H_5CH = NCH_3$,

dessen Bildung der Gleichung entspricht:

$C_6H_5CHO + H_2NCH_3 = C_6H_5CH = NCH_3 + H_2O$

Analog erhielt er aus Benzaldehyd und Aethylamin das

Benzylidenaethylamin

$C_6H_5CH = NC_2H_5$

[1]) Annal. 245.

Indem er zu seinen Kondensationsversuchen weitere Amine derselben Reihe heranzog, kam er zum Benzylidenpropylamin,

$$C_6H_5CH=NC_3H_7,$$

Benzylidenisobutylamin

$$C_6H_5CH=NCH_2CH(CH_3)_2,$$

in leichter Weise durch Zusammenbringen des Aldehyds mit dem entsprechenden Amin erhalten.

Dennstedt und Zimmermann[1]) ersetzten den Benzaldehyd durch Salicylaldehyd und erhielten entsprechende Körper von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4(OH)CH=NCH_3$$

resp. $C_6H_4(OH)CH=NC_2H_5$

bei Anwendung von Methyl- resp. Aethylamin.

Am bekanntesten aber sind die nach ihrem Entdecker als Schiff'sche Basen bezeichneten Kondensationsprodukte von fetten Aldehyden mit primären Aminen der aromatischen Reihe.

Schiff[2]) hat zahlreiche Beobachtungen über die Einwirkung von Aldehyden auf Anilin und verschiedene monosubstituierte Aniline gemacht. Die Einwirkung geht in der Weise vor sich, dass sich die beiden Wasserstoffatome des primären Amins mit dem Sauerstoffatome des Aldehydes vereinigen und als Wasser austreten, während die beiden Molekülreste sich aneinander lagern.

Schiff erhielt so aus Anilin und Acetaldehyd:

Das Diäthylidendifenamin, dem er die Formel:

$$N\begin{cases} C_2H_4 \\ -C_2H_4 \\ {}_2C_6H_5 \end{cases}$$

giebt.

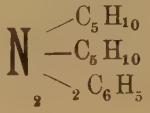
---

[1]) Ber. 21, 1554.

[2]) Annal. Suppl.-Band III, 370.

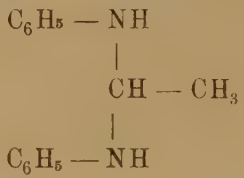
Ebenso leicht geht Valeraldehyd die gewünschte Verbindung mit Anilin ein und bildet

Diamylidendifenamin

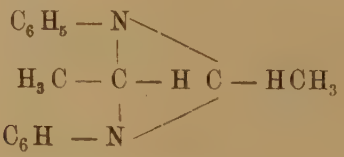


Oenanthol verhält sich ebenso. In diesem Falle war die Wasserabspaltung so glatt, dass Schiff davon 98,2% in geteilten Röhren direkt messen konnte.

Bemerkenswert ist, dass nach Schiff Acetaldehyd zwei verschiedene Kondensationsprodukte liefert. Es reagieren in dem einen Falle zwei Moleküle der Base mit einem Molekül des Aldehyds und bilden den Körper



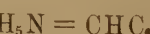
während im zweiten Falle sich zwei Moleküle der Base mit zwei Molekülen Aldehyd vereinigen, unter Bildung eines Körpers von folgender Konstitution:



Bei den erwähnten anderen Aldehyden entstand nur ein Kondensationsprodukt.

Laurent und Gerhardt[1]) liessen Benzaldehyd auf Anilin einwirken und erhielten

das Benzoylanilid

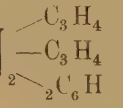


[1]) Compt. rendu. 1850, p. 117.

Wie vorauszusehen, wirkte Anilin auf Zimmtaldehyd, Cuminol und Salicylaldehyd in ganz gleicher Weise ein. Die beiden ersten Verbindungen wurden von Schiff[1]) dargestellt und von Uebel[2]) genauer untersucht, während letztere von Schischkoff[3]) beschrieben wurden.

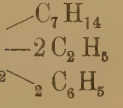
Ungesättigte Aldehyde verhalten sich ganz gleich primären Monaminen gegenüber.

Schiff gewann aus Anilin und Acrolëin den Körper:



das Diallylidendifenamin.

Auch substituierten Anilinen gegenüber zeigen die Aldehyde gleiche Reaktionen, wie gleichfalls von Schiff festgestellt wurde. Unter denselben Erscheinungen vereinigen sich unter Wasseraustritt eide Komponenten z. B. Oenanthol mit Aethylanilin zu Oenan ylidendiäthyldifenamin



Entsprechend verhält sich Benzaldehyd, wie auch Allylanilin sich mit Oenanthol vereinigt.

Die vorstehend erwähnten Körper bilden sich glatt beim Vermischen beider Komponenten, wobei die Einwirkung unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Sie stellen meistens Oele dar, die sich leicht wieder in ihre Bestandteile, z. B. durch schwache Säuren, zerlegen lassen.

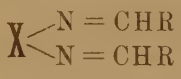
Auch auf Diamine wirken Aldehyde ein, und zwar in der Weise, dass sich ein Molekül des Diamins mit zwei Molekülen Aldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser vereinigt. Jedoch macht sich hier ein bemerkens-

[1]) Annalen Suppl. III, 357.
[2]) Annal. 245, 289.
[3]) Compt. rendu XLV, 272.

werter Unterschied zwischen den Orthodiaminen einerseits und den Para- und Metadiaminen andererseits geltend.

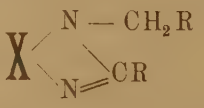
Während letztere Kondensationsprodukte ohne basische Eigenschaften sind und sich durch verdünnte Säuren leicht wieder zerlegen lassen, sodass man weder Salze noch Derivate herstellen kann, sind die Körper, die aus den Orthodiaminen entstehen, sehr beständig und liefern gut charakterisierte Derivate. Ladenburg, der diese Verbindungen näher erforscht hat, bezeichnet sie als „Aldehydine." Er wird dem Unterschiede in dem Verhalten durch folgende Strukturformel gerecht. Es tritt eine kreuzweise Bindung ein, nach dem Schema:

die der Beständigkeit der Körper Ausdruck verleiht, während Meta- uud Paradiamine sich in gewöhnlicher Weise an die Aldehyde anlagern, welche dem Schema:



entspricht.

Hinsberg[1]) glaubt den Aldehydinen folgende Strukturformel geben zu müssen:

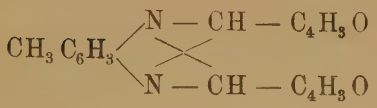


Ladenburg stellte in dieser Weise das Tolubenzaldehydin aus Toluylendiamin und Benzaldehyd her, von dem als Derivate das Chlorhydrat und das Tolubenzaldehydinäthyljodür erhalten wurden.

---

[1]) Ber. 29, 1499.

Tolufurfuraldehydin

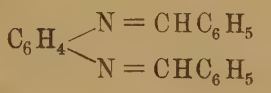


lieferte ein Platindoppelsalz und ein salzsaures Salz.

Aus Paraphenylendiamin und Benzaldehyd gewann Ladenburg das

Dibenzylidenparaphenylendiamin,

dem die Formel



zukommt. Dieser Körper bildet keine Derivate, sondern spaltet sich wieder in Phenylendiamin und Benzaldehyd.

Auf dieses Verhalten der Orthodiaminkondensationsprodukte hat Ladenburg ein Verfahren gegründet, Orthodiamine nachzuweisen.

Salzsaures o-Toluylendiamin spaltet nämlich beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 100° Salzsäure ab, nach der Gleichung:

$$C_7H_6(NH_2HCl)_2 + 2C_7H_6O =$$
$$C_7H_6(NC_7H_6)_2, HCl + 2H_2O + HCl$$

ein Verhalten, das den Para- wie den Metaphenylendiaminen vollständig mangelt.

Es gilt daher nach Ladenburg[1]) der Satz:

„Dass das Chlorhydrat eines Orthodiamins, wenn es mit einigen Tropfen Bittermandelöl übergossen auf 100—120° einige Minuten erwärmt wird, deutlich Salzsäure entwickelt, während dies bei den Meta- und Paradiaminen nicht der Fall ist.“

Die gebildete Salzsäure wird in einfacher Weise durch Nebelbildung nachgewiesen, wenn man einen mit Ammoniak

[1]) Ber. 11, 1, 600.

benetzten Glasstab an die Mündung des Reagiercylinders bringt.

Schiff giebt, wie oben erwähnt, an, dass substituierte Aniline mit Aminen derart reagieren, dass der Aldehydrest zwei Aminreste mit einander verknüpft, wobei ein Molekül Wasser austritt.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, wie sich sekundäre Diamine der Fettreihe verhalten würden, wenn man auf sie Aldehyde einwirken liess. Derartige Versuche sind zuerst von Moos[1]) angestellt worden. Er fand seine Annahme, dass sich ein Stickstoff- Kohlenstoff-Ringsystem entsprechend dem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_2 - NHR \\ | \qquad\qquad + XCHO = \\ CH_2 - NHR \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 - NR \\ | \qquad\quad > CHX + H_2O \\ CH_2 - NR \end{array}$$

bilden würde, durch seine Versuchsergebnisse bestätigt.

Man kann diese Körper als Abkömmlinge des Glyoxalins auffassen. Dieser Verbindung, die sich vom Glyoxal ableitet kommt nach Zapp[2]) die Formel:

$$\begin{array}{l} CH - N \\ \| \qquad > CH \\ CH - NH \end{array}$$

zu.

Von diesem kommt man zum (unbekannten) Tetrahydroglyoxalin

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH \\ | \qquad > CH_2 \\ CH_2 - NH \end{array}$$

von dem aus sich die von Moos hergestellten Verbindungen zwanglos erklären lassen.

---

[1]) Ber. 20. 732.

[2]) Ber. 82, 2410. — Ber. 83, 284.

Moos giebt als besonders charakteristische Eigenschaft der erwähnten Kondensationsprodukte an, dass sie durch verdünnte Säuren leicht in ihre Komponenten zerfallen, ein Verhalten, dass dem der Benzyliden-basen vollkommen entspricht.

Die Untersuchungen Moos dehnten sich auf verschiedene Aldehyde wie Benzaldehyd, Cuminol, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Isobutylaldehyd, Oenanthol aus, die er mit Diphenyläthylendiamin kondensierte.

Alle Aldehyde reagierten ohne Ausnahme in der durch das Schema angedeuteten Weise, z. B.

$$\begin{aligned} &C_6H_5N - H - CH_2 \\ &\qquad\qquad\quad | \quad + CHO - C_6H_5 = \\ &C_6H_5N - H - CH_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\quad C_6H_5N - CH_2 \\ &C_6H_5CH< \quad | \quad + H_2O \\ &\quad C_6H_5N - CH_2 \end{aligned}$$

Bischoff[1]) hat eingehend das Verhalten von Formaldehyd gegen Diamine untersucht. Bei der Einwirkung dieses Aldehydes auf

Methylendiphenyldiamin

$$CH_2 \begin{< NH - C_6H_5 \\ NH - C_6H_5 \end{<}$$

kam er zum

Trimethylentrianilin

$$\begin{aligned} &\quad CH_2 - NC_6H_5 \\ &\quad | \qquad | \\ &C_6H_5N \qquad CH_2 = C_{21}H_{21}N_3 \\ &\quad | \qquad | \\ &\quad H_2C - N\,C_6H_5 \end{aligned}$$

---

[1]) Ber. 31, 3255.

das man als ein polymeres Gebilde des Körpers auffassen kann, der aus Anilin und Formaldehyd in gewöhnlicher Weise entsteht.

$$C_6H_5NH_2 + HCHO = C_6H_5N = CH_2 + H_2O = C_7H_7N.$$

Aus Aethylendiphenyldiamin

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - NH - CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 - NH - CH_2 \end{array}$$

und Formaldehyd erhielt Bischoff[1]) das

Diphenyltetrahydroglyoxalin

$$C_6H_5N - CH_2 - CH_2 \diagdown\!\diagup N\,C_6H_5,$$
$$\qquad\quad |_____ CH_2 \diagup$$

das sich leicht wieder zerlegen lässt.

Ebenso liefert das sekundäre Di-p-äthoxydiphenyl-äthylendiamin

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 - NH - CH_2 \diagdown \\ C_2H_5O - C_6H_4 - NH - CH_2 \diagup \end{array} CH_2$$

das Diäthoxydiphenyltetrahydroglyoxalin

$$C_2H_5O - C_6H_4N \begin{array}{l} \diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown \qquad\quad \diagup \end{array} N \cdot C_6H_4OC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad CH_2$$

Jaross[2]) untersuchte die Einwirkung einiger Aldehyde auf Aethylenditolyldiamine: methylierte Derivate des Aethylendiphenyldiamins. Es reagierten in diesem Falle nur die Para- und Metaverbindungen glatt unter Bildung schön krystallisierter Körper, während die Orthoverbindung eine ölige Substanz ergab. Jaross macht ferner darauf aufmerksam, dass bei der Anwendung von Formaldehyd die Kondensationsprodukte der Ditolylverbindungen viel beständiger

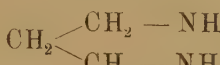
---

[1]) Ber. 31, 3255.

[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.

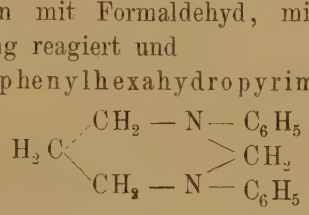
sind als die Diphenylverbindungen, da sie durch verdünnte Säuren nicht zersetzt werden.

M. Scholtz[1]) benutzte das Diphenyltrimethylendiamin



zur Kondensation mit Formaldehyd, mit dem es leicht unter Ringbildung reagiert und

Diphenylhexahydropyrimidin



lieferte, während das Di-p-tolyltrimethylendiamin keine Verbindung mit diesem Aldehyd eingeht.

Das Di-ortho-tolyltrimethylendiamin reagiert nach Scholtz[2]) gleichfalls nicht mit Formaldehyd.

Eine Erklärung für das Ausbleiben dieser Reaktionen ist bis jetzt noch nicht gegeben, doch beruht es nach Scholtz[3]) kaum auf sterischen Hinderungsgründen; dass der Ringschluss weder bei der Ortho- noch bei der Paraverbindung des Ditolyltrimethylendiamins eintritt, schliesst als Ursache einen Ringschluss verhindernden Einfluss des Orthosubstituenten, den man nach Analogie anderer Körper vermuten könnte, aus. Die Erscheinung bietet vorläufig eines der vielen Rätsel, die uns die Chemie aufgiebt.

Jaross wandte, da Formaldehyd versagte, andere Aldehyde zur Kondensation mit Diphenyl- resp. Di-p-tolyltrimethylendiamin an. Er fand, dass Benzaldehyd in keiner Weise, weder in der Kälte noch in der Wärme einwirkte.

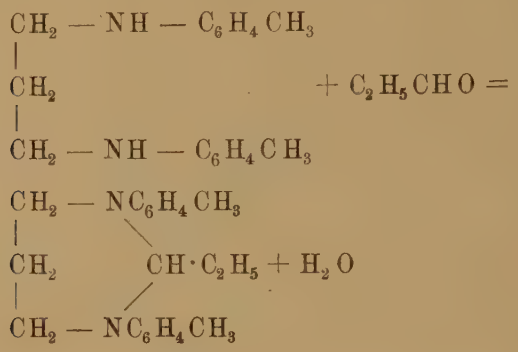
Acetaldehyd bildete nach längerer Einwirkung ölige, sehr unbeständige, durch Säuren leicht zerlegbare Produkte.

Bessere Ergebnisse erhielt er bei der Umwandlung mit Propionaldehyd.

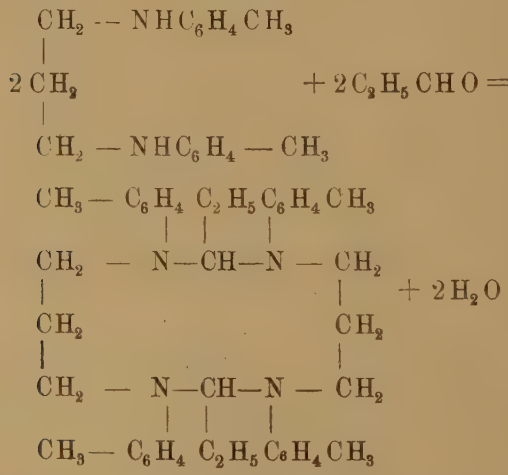
---

[1]) Ber. 32, 2253.
[2]) Ber. 31, 3257.
[3]) Ber. 32. 2255,

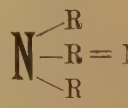
Es reagierte hierbei wieder einmal ein Molekül Diamin mit einem Molekül Aldehyd nach der Gleichung



und zwei Moleküle Diamin mit zwei Molekülen Aldehyd entsprechend:



Auf tertiäre Amine wirken Aldehyde nicht ein, da diesen kein Wasserstoffatom mehr zukommt, das in Reaktion treten könnte, wie das Schema tertiärer Amine zeigt



Quaternäre Amine (Ammoniumbasen), die dem Schema

$$N(R)_4OH$$

entsprechend aufgebaut sind, könnten mit Aldehyden reagieren, vielleicht entsprechend der Gleichung

$$\begin{matrix} N(R)_4OH \\ N(R)_4OH \end{matrix} + OCHX = \begin{matrix} N(R)_4O \\ N(R)_4O \end{matrix}\!\!>\!CHX + H_2O,$$

doch liegen bisher noch keine Angaben über die Existenz solcher Kondensationsprodukte vor.

Die Kondensationsprodukte der primären Amine, lassen sich, trotz ihrer leichten Zersetzbarkeit, doch, da sie eine doppelte Bindung zwischen dem Stickstoffatom des Amins und dem typischen Kohlenstoff des Aldehyds enthalten, reduzieren, d. h. man kann in sie durch Aufspaltung an dieser Stelle noch zwei Wasserstoffatome einführen. Es resultieren dann Körper, die sich durch ihre Beständigkeit als Base selbst, sowie durch ihre Fähigkeit, gut charakterisierte Salze, namentlich Platindoppelsalze, zu bilden, wesentlich vom Ausgangsprodukt unterscheiden. Von den zahlreichen Reduktionsmethoden kommen nur zwei in Betracht, die Reduktion mit Natriumamalgam uud die Reduktionsmethode von Ladenburg. Beide dürften bekannt genug sein, sodass sich eine Beschreibung derselben erübrigt, und beide führen zum gewünschten Ziele, doch dürfte nach den in uachfolgender Arbeit gemachten Erfahrungen der Methode von Ladenburg der Vorzug zu geben sein, da sie die Ausbeute erheblich verbessert.

Der Vorgang bei der Reduktion ist folgender:

$$XCH = NY + 2H = XCH_2 — NHY.$$

Auf diese Weise gelangte Zaunschirm (s. oben) vom Aethylidenbenzylamin zum Aethylbenzylamin

$$C_6H_5CH_2 — NHC_2H_5.$$

Ferner unterwarf er die von ihm dargestellten Kondensationsprodukte ähnlicher Zusammensetzung der Reduktion

und gelangte so zu einer Anzahl von Körpern, deren Formel aus obigem Schema leicht abzuleiten ist.

Auch Uebel (s. oben) reduzierte das Cuminanilin und konnte hier, wie bei allen übrigen ähnlichen Verbindungen durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen beständige Basen erhalten, wie das

Cuminylanilin

$$C_3H_7C_6H_4CH_2 — NHC_6H_5.$$

Die übrigen Reduktionskörper ergeben sich auch hier leicht nach dem angegebenen Schema für die Reduktion.

Experimenteller Teil.

Dennstedt und Zimmermann liessen auf Salicylaldehyd Methylamin und Aethylamin einwirken und erhielten Körper von der Zusammensetzung

$$C_8H_9NO \text{ resp. } C_9H_{11}NO,$$

die bei 229° resp. 237° übergingen. Nach ihrer Angabe erwärmte sich die Masse, nachdem die erstgebildeten Krystalle verschwunden, bis zum Sieden des Salicylaldehydes. Ich konnte bei der Nachprüfung ihrer Versuche eine solche starke Erwärmung des Reaktionsgemisches keineswegs nachweisen, vielmehr betrug die Temperaturzunahme nur etwa 60°. Das Reaktionsprodukt war im Aussehen und Siedepunkt mit dem von Dennstedt und Zimmermann hergestellten durchaus identisch.

Da meine Versuche dahin gingen, diese Kondensationsprodukte von Aldehyden und Aminen auch der Reduktion zu unterwerfen, wurde das erhaltene Oel nach sorgfältigem Trocknen durch K_2CO_3 nach Ladenburg's Methode reduziert. Zu diesem Ende wurde die Base (10 g) in 100 g absolutem Alkohol gelöst, und auf die zehnfache Menge des theoretisch erforderlichen Natriums gegeben. Das Natrium befand sich in einem langhalsigen Kolben, sog. Reduktionskolben, der mit langem aufsteigenden Kühler verbunden war, und wurde auf dem Dampfbade auf etwa 80° vorgewärmt. Hierzu wurde in raschem Strome die heisse

alkoholische Lösung der Base gegeben. Nach der ersten, überaus stürmischen, Entwicklung wurde solange heisser absoluter Alkohol zugesetzt, bis alles Natrium verschwunden war. Der weingelb gefärbte Kolbeninhalt wurde nunmehr unter guter Kühlung durch Wasser mit konz. Salzsäure ganz schwach angesäuert, das ausgeschiedene Kochsalz wurde von der heissen alkoholischen Lösung im Warmwassertrichter getrennt, und das salzsaure Salz der reduzierten Base durch Abdampfen des Alkohols zu gewinnen gesucht. Es hinterblieb bei genügendem Eindunsten eine braune schmierige Masse, die beim Erkalten in strahligen Büscheln erstarrte. Durch scharfes Absaugen an der Luftpumpe und Abpressen auf Filtrierpapier wurde das salzsaure Salz daraus gewonnen, das schliesslich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether völlig gereinigt wurde. Es stellte dann eine weisse Krystallmasse dar, die in Wasser und Alkohol überaus leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt lag bei 145°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3427 g Subst. ergaben
0,6973 CO_2
0,2174 H_2O

	berechnet:	gefunden:
	$C_8H_{11}NO,HCl$.	
% C =	55,3	55,5
% H =	6,9	7,1

0,2971 g Subst. ergaben 0,2457 AgCl

	berechnet:	gefunden:
% Cl	20,46	20,45

Der Körper war nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4(OH)CH = NCH_3 + 2H = C_6H_4(OH)CH_2 - NHCH_3$$

Das salzsaure Salz hatte also die Formel

$$C_6H_4(OH)CH_2 - NHCH_3 \cdot HCl.$$

Da Versuche, die reine Base zu gewinnen, nicht zum gewünschten Ziele führten, wurden als weitere Aldehyde

Piperonal, Zimmtaldehyd mit Methyl- resp. Aethylamin kondensiert, und die Reaktionsprodukte der Reduktion unterworfen.

Kondensation von Piperonal mit Methylamin zu Piperonylenmethylamin.

Man bringt die berechneten Mengen von Piperonal und Methylamin zusammen, indem man eine 33% Lösung des letzteren unter stetem Schütteln zum Piperonal giebt. Unter leichter Erwärmung der Masse verschwindet das feste Piperonal, und macht einem wasserhellen Oel Platz, das sich unter dem Wasser ansammelt. Nach kurzer Zeit erstarrte das Oel zu einer schneeweissen, wachsartigen Masse, während der Geruch nach Methylamin fast ganz verschwindet. Der entstandene Körper wird fein zerrieben, wiederholt mit Wasser gewaschen, und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 47°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und spaltet sich leicht wieder in seine Komponenten. Eine Probe, im Vacuum destilliert, ging unter 16 mm bei 148° über als farbloses Oel.

Die Analyse ergab:

0,3369 g Subst. ergaben
0,8161 CO_2
0,1714 H_2O

	berechnet:	gefunden:
	$C_9H_9NO_2$	
% C	66,2	66,1
% H	5,5	5,7

Die Ausbeute war quantitativ.

Die Bildung des Kondensationsproduktes entspricht der Gleichung:

$$(CH_2O_2)C_6H_3CHO + H_2NCH_3 =$$
$$(CH_2O_2)C_6H_3CH = NCH_3 + H_2O.$$

Die Reduktion dieses Körpers wurde in gleicher Weise, wie oben erwähnt, durchgeführt. Versuche, die Einführung der beiden Wasserstoffatome durch Natriumamalgam zu erreichen, wurden wegen schlechter Ausbeute aufgegeben, und wieder zu Ladenburg's Methode zurückgekehrt. Es wurden 28 g Na auf 10 g Base angewandt. Der weingelbe Kolbeninhalt wurde neutral gemacht, und die alkoholische Lösung heiss vom Kochsalz getrennt.

Beim Erkalten schied sich das salzsaure Salz der reduzierten Base in kleinen, glänzenden Blättchen ab. Wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wurde es in schneeweisser Farbe und seidenartigem Glanz erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 191°.

Aus dem salzsauren Salze wurde durch Kaliumcarbonat die Base in Freiheit gesetzt. Das gebildete Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit K_2CO_3 getrocknet und im luftverdünnten Raume rektifiziert. Bei 146° ging unter 12 mm Druck ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel über, das schwachen fischartigen Geruch zeigte. Es mischte sich nicht mit Wasser, löste sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol.

Die Analyse ergab die Daten:

0,3754 g Subst. ergaben
0,8981 CO_2
0,2366 H_2O

	berechnet:	gefunden:
	$C_9H_{11}NO_2$	
% C	65,45	65,3
% H	6,7	7,0

0,1044 g Subst. ergaben

7,8 ccm Stickstoff bei 18,5° und 755,4 mm

	berechnet:	gefunden:
% N	8,47	8,6

Die Bildungsgleichung wäre:

$$(CH_2O_2)C_6H_3CH = NCH_3 + 2H =$$
$$(CH_2O_2)C_6H_3CH_2 - NHCH_3$$

Die Chlorbestimmung im salzsauren Salze ergab:

0,3127 g Subst. ergaben 0,2210 g AgCl.

$C_9H_{11}NO_2 \cdot HCl$

Berechnet:	Gefunden:
% Cl 17,6	17,5

Das bromwasserstoffsaure Salz

wurde leicht erhalten, wenn man die absolut-alkoholische Lösung der Base mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzte. Es schied sich dann das Salz in weissen Schüppchen ab. Schmelzpunkt 191°.

Die Analyse ergab:

0,1850 g Subst. ergaben 0,1422 g AgBr.

$C_9H_{11}NO_2, HBr.$

Berechnet:	Gefunden:
% Br 32,5	32,7

Das Platindoppelsalz.

Eine Lösung der Base in absolutem Alkohol wurde mit Platinchloridlösung versetzt. Es schied sich sofort ein gelber Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine Nädelchen zeigte. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 182°.

Wenige Grade höher zersetzt sich das Salz unter Aufschäumen.

Die Analyse ergab:

0,2824 g Subst. ergaben 0,0738 g Platin.

$[C_9H_{11}NO_2HCl]_2PtCl_4$

Berechnet:	Gefunden:
% Pt 26,3	26,1

Das pikrinsaure Salz

wird erhalten, wenn man zur Lösung der Base in Aether eine ätherische Pikrinsäurelösung giebt. Das Pikrat scheidet sich sofort als dicker, gelber Niederschlag ab. Aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt 154°. Es ist heissem Wasser, siedendem Benzol nur schwer löslich.

Die Analyse ergab:

0,1492 g Subst. ergaben
0,2515 g CO_2
0,0533 g H_2O

$$[(CH_2O_2) - C_6H_3 \cdot CH_2NHCH_3]C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{15}H_{14}N_4O_9$$

	Berechnet:	Gefunden:
% C	45,7	45,9
% H	3,6	3,9

0,1297 g Subst. ergaben
15,4 ccm Stickstoff bei 16° und 749 mm

	Berechnet:	Gefunden:
% N	14.22	13,7

Ferner wurde Piperonal mit Aethylamin kondensiert zu

Piperonylenäthylamin.

Es wurden berechnete Mengen von Piperonal und Aethylamin zusammen gebracht. Es bildete sich ein helles Oel, das sich unter dem Wasser ansammelte und beim weiteren Schütteln und Eiskühlung zu einer festen, weissen Masse vom Schmelzpunkt 51° erstarrte. Der Geruch nach Aethylamin war nur schwach wahrzunehmen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. a. m. und zerfällt leicht in seine Komponenten.

Die Bildungsgleichung ist folgende.

$$(CH_2O_2)C_6H_3CHO + H_2NC_2H_5 = (CH_2O_2)C_6H_3CH = NC_2H_5 + H_2O$$

Die Analyse ergab:

0,2456 g Subst. ergaben
0,5944 g CO_2
0,1420 g H_2O

$C_{10}H_{11}NO_2$

Berechnet:	Gefunden:
% C 67,8	67,6
% H 6,2	6,4

0,3563 g Subst. ergaben
26,0 ccm Stickstoff bei 17° und 752 mm

Berechnet:	Gefunden:
7,9	8,3

Reduktion zu Piperonyläthylamin.

Die Reduktion des Produktes wurde aus gleichen Gründen ebenfalls nach der Methode von Ladenburg ausgeführt. Es kamen auf 10 g Base 28 g Natrium zur Anwendung. Die aus der heissen alkoholischen Lösung des neutralisierten und vom Kochsalz getrennten Kolbeninhalts sich bei der Abkühlung ausscheidenden Blättchen wurden durch absoluten Alkohol gereinigt. Es ergab sich ein aus dünnen Flittern bestehendes glänzendes, weisses Salz, das bei 201° unter leichter Zersetzung schmolz.

Aus diesem salzsauren Salze ergab sich die freie Base auf Zusatz von Kaliumcarbonat als helles Oel. In Aether aufgenommen, mit K_2CO_3 getrocknet, zeigte es bei der Destillation im luftverdünnten Raume bei 20 mm Druck den Siedepunkt 148°. Die Base bildet ein farbloses Oel, das sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol. Aether löst. Es zeigt eigenartigen Geruch.

Die Analyse ergab:

0,2564 g Subst. ergaben
0,6282 g CO_2
0,1773 g H_2O

$C_{10}H_{13}NO_2$

Berechnet:	Gefunden:
% C 67,0	66,8
% H 7,3	7,7

0,3116 g Subst. ergaben
21,6 ccm Stickstoff bei 18° und 754,8 mm Druck

Berechnet:	Gefunden:
% N 7,8	7,9

Der Körper entsteht entsprechend der Gleichung:

$$(CH_2O_2)C_6H_3CH=NC_2H_5 + 2H =$$
$$(CH_2O_2)C_6H_3CH_2 - NHC_2H_5 = C_{10}H_{13}NO_2$$

Das salzsaure Salz gab bei der Analyse die Zahlen:

0,2220 g Subst. ergaben
0,1484 g AgCl

$C_{10}H_{13}NO_2HCl$.

Berechnet:	Gefunden:
% Cl 16,47	16,5

Das bromwasserstoffsaure Salz

fiel in weissen Blättchen aus, wenn man zur Lösung der Base in absolutem Alkohol konzentrierte Bromwasserstoffsäure gab. Es schmilzt bei 184—185°.

Die Analyse ergab:

0,1845 g AgBr.

$C_{10}H_{13}NO_2HBr$.

Berechnet:	Gefunden:
% Br 30,7	30,6

Das Platindoppelsalz

wurde in schönen, orangeroten Nadeln erhalten, wenn zur salzsauren Lösung der Base Platinchlorid gegeben wurde. Es ist im Wasser nur schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°, worauf unter Aufschäumen Zersetzung eintritt.

Die Analyse ergab:

$[C_{10}H_{13}NO_2HCl]_2PtCl_4$

Berechnet:	Gefunden:
% Pt 25,39	25,33

0,3244 g Subst. ergaben: 0,0821 g Pt.

Das Pikrat

fällt als gelber Niederschlag aus, wenn zur Lösung der Base in Aether eine ätherische Pikrinsäurelösung gegeben wird. Es lässt sich am besten aus absolutem Alkohol umkrystallisieren, weniger gut aus Benzol, und bildet feine, gelbe Nadeln, die bei 157° schmelzen.

Die Analyse ergab:

0,2213 g Subst. ergaben
0,3825 g CO_2
0,0759 g H_2O

$[C_{10}H_{13}NO_2]C_6H_2(NO_2)_3OH$

Berechnet:	Gefunden:
% C 47,06	47,15
% H 3,9	3,8

0,1849 g Subst. ergaben
22,4 ccm N bei 18° und 748,8 mm

Berechnet:	Gefunden:
13,7	13,9

Das Goldsalz

konnte nicht erhalten werden. Wohl bildete sich, wenn man zur salzsauren Lösung der Base Goldchlorid setzte, ein gelber Niederschlag, der sich aber nach ganz kurzer Zeit unter Abscheidung von Gold zersetzte.

Es wurde weiterhin versucht, dieselben Reaktionen auch auf Zimmtaldehyd

$(C_6H_5CH=CH-CHO)$

auszudehnen.

Kondensation von Zimmtaldehyd und Methylamin zu Cinnamylenmethylamin.

Bei der Einwirkung beider Körper auf einander, die in molekularen Mengen angewendet wurden, zeigte sich eine leichte Erwärmung der Masse unter Bildung eines gelben Oeles. Dasselbe Oel entstand auch, wenn man Methylamin in Gasform in den Zimmtaldehyd einleitete. Die Temperaturzunahme ist aber auch hier gering. Das Oel wurde dann mit Aether aufgenommen, mit festem Kaliumkarbonat sorgfältig getrocknet, und nach dem Verdampfen des Aethers im luftverdünnten Raume der Destillation unterworfen. Diese Operation gestaltet sich in soweit ziemlich schwierig, als sich das Reaktionsprodukt oft unter lebhaftem Aufschäumen zu einer kohligen Masse zersetzt.

Es gelang nicht die Ursache dieser Zersetzung, die häufig auch ausbleibt, zu ergründen. Doch gelang es, ein bei 139—141° unter 16 mm Druck übergehendes hellgelbes Oel zu isolieren, das sich nicht in Wasser, hingegen leicht in Alkohol, Aether u. a. m. löst. Es zersetzt sich nach einiger Zeit zu einer dicken, schwarzbraunen Masse.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1535 g Subst. ergaben
0,4650 g CO_2
0,1026 g H_2O

$C_{10}H_{11}N$

	Berechnet:	Gefunden:
% C	82,8	82,6
% H	7,6	7,5

0,1635 g Subst. ergaben
13,4 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm

	Berechnet:	Gefunden:
% N	9,7	9,4

Es war also der erwartete Körper entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5CH=CH-CHO+H_2NCH_3=$$
$$C_6H_5CH=CH-CH=NCH_3+H_2O$$

entstanden.

Bei einer Gelegenheit erstarrte das Oel zu einem Haufwerk von gelben, glänzenden Krystallen, die schon bei Handwärme wieder schmolzen. Es gelang nicht sie wiederum trotz Eiskühlung zu erhalten.

Versuche ein

Bromadditionsprodukt

zu erhalten. waren vergeblich. Versetzte man eine Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff mit berechneter Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, so hinterblieb beim Abdunsten des Lösungsmittels ein braunes Oel, das nicht fest zu erhalten war. Es entwickelte viel Bromwasserstoff.

Reduktion zu Hydrocinnamylenmethylamin.

Das Kondensationsprodukt wurde gleichfalls der Reduktion nach Ladenburg unterworfen. Es kamen auf 10 g Base 62 g Natrium zur Anwendung. Nachdem das Natrium verschwunden, wurde der Kolbeninhalt, der sich ziemlich braun gefärbt hatte, unter guter Kühlung genau neutralisiert, um die ohnehin starke Schmierenbildung möglichst zu verringern. Der Alkohol wurde dann verjagt und die zurückbleibende Masse in wenig Wasser gelöst. Durch eine Lösung von Kaliumhydroxyd wurde das salzsaure Salz der reduzierten Base zersetzt. Es schied sich ein tiefbraunes Oel ab, das in Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im luftverdünnten Raume destilliert wurde. Es ging bei 133—135° bei 16 mm in ein farbloses Oel über, von schwachem Geruch, das sich leicht in Alkohol und Aether löste.

Die Analyse ergab die Zahlen:

0,1630 g Subst. ergaben
0,4806 g CO_2
0,1459 g H_2O

Entsprechend

$C_{10}H_{15}N$

Berechnet:		Gefunden:
% C	80,54	80,4
% H	10,07	10,02

0,2522 g Subst. ergaben
21,4 ccm Stickstoff bei 16° und 754,8 mm

Berechnet:		Gefunden:
% N	9,4	9,8

Die Reduktion war also nach der Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5CH = CH - CH = NCH_3 + 4H =$$
$$C_6H_5CH_2 - CH_2 - CH_2 - NHCH_3.$$

Das salzsaure Salz

wie das

bromwasserstoffsaure Salz

können nicht der Analyse unterworfen werden, da sie sehr zerfliesslich sind.

Das Platindoppelsalz

wurde aus salzsaurer Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid erhalten.. Es fällt als gelber Niederschlag aus, und schiesst aus Wasser in gelben Blättchen an, die bei 181—182° schmelzen. In Alkohol ist es leicht löslich.

Die Analyse ergab:

0,2138 g Subst. ergaben
0,0586 g Pt

$[C_{10}H_{15}N, HCl]_2PtCl_4$

Berechnet:	Gefunden:
% Pt 27,55	27,49

Das Goldsalz

scheidet sich als gelbes Oel ab, wenn man zur salzsauren Lösung der Base Goldchlorid giebt. Alle Versuche, es fest zu erhalten, waren vergeblich.

Das Pikrat

kann leicht erhalten werden, aus Lösung der Base in Aether durch Zusatz von Pikrinsäure in gleicher Lösung. Der gelbe Niederschlag wird durch Alkohol gereinigt, und bildet dann gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 93—94°.

Die Analyse ergab:

0,1403 g Subst. ergaben
18,6 ccm Stickstoff bei 20.7° und 745,5 mm

$$[C_6H_5CH_2 — CH_2 — CH_2 — NHCH_3]C_6H_2(NO_2)_3OH$$
$$= C_{16}H_{18}C_4O_7$$

Berechnet:	Gefunden:
% N 14,8	15,2

Cinnamylenäthylamin

In gleicher Weise wurde fernerhin Zimmtaldehyd mit Aethylamin kondensiert. Die Erscheinungen bei der Einwirkung der Körper waren dieselben wie vorher; Leichte Erwärmung der Masse und Bildung eines lichtgelben Oeles. In Aether aufgenommen und mit Kaliumcarbonat getrocknet siedet es bei 20 mm Druck bei 143—145°. Es zeigt eigentümlichen Geruch und zersetzt sich ebenfalls nach kurzer Zeit.

Die Analyse ergab:

0,1635 g Subst. ergaben
0,4972 g CO_2
0,1186 g H_2O

$C_{11}H_{13}N$

Berechnet:	Gefunden:
% C 83,02	82,9
% H 8,18	8,1

0,2183 g Subst. ergaben
16 ccm Stickstoff bei 17° und 754 mm

Berechnet:	Gefunden:
% N 8,8	8,5

Der Bildungsvorgang entspricht also der Gleichung:

$$C_6H_5CH = CH - CHO + H_2NC_2H_5 =$$
$$C_6H_5CH = CH - CH = NC_2H_5 + H_2O$$

Reduktion zu Hydrocinnamylenäthylamin.

In gleicher Weise nach Ladenburg reduziert, liess sich aus dem beim Abdampfen des Alkohols verbleibendem Rückstand des Reduktionsproduktes, das ziemlich dunkelbraun gefärbt war, durch Kalilauge ein Oel abscheiden, das bei der Destillation im luftverdünnten Raume unter 25 mm bei 125—126° überging. Es ist wasserhell, von eigentümlichem Geruch und leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse ergab:

0,1764 g Subst. ergaben
0,5219 g CO_2
0,1616 g H_2O

$C_{11}H_{17}N$

Berechnet:	Gefunden:
% C 80,98	80,91
% H 10,43	10,3

0.2047 g Subst. ergaben
15,8 ccm Stickstoff bei 17,5° und 752 ccm.

Berechnet:	Gefunden:
% N 8,59	8,89

$$C_6H_5CH = CH - CH = NC_2H_5 + 4H =$$
$$C_6H_5CH_2 - CH_2 - CH_2 - NHC_2H$$

Das salzsaure Salz

wie das

bromwasserstoffsaure Salz

sind leicht zerfliessliche Körper.

Das Platinsalz

scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base als bräunliches Oel ab, das in einer Kältemischung beim Reiben mit einem Glasstabe bald erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren zeigt es den Schmelzpunkt 134 bis 135°.

Die Analyse ergab:

0,1936 g Subst. ergaben
0,0506 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
% Pt 26,49	26,46

$$[C_6H_5CH_2 - CH_2 - CH_2 - NHC_2H_5HCl]_2PtCl_4$$

Das Goldsalz

bildet ein nicht erstarrendes gelbes Oel.

Das Pikrat

scheidet sich aus ätherischer Lösung ebenfalls ölig ab.

o-Nitrobenzylidenmethylamin.

Weiterhin wurde untersucht, wie sich o-Nitrobenzaldehyd den bisher angewandten Aminen gegenüber verhält. Schüttelt man den fein gepulverten Aldehyd mit einer Lösung von Methylamin, so löst sich derselbe zu einem Oel, das mit Aether aufgenommen und mit Kaliumcarbonat getrocknet, unter 23 mm bei 145° als lichtgelbes Oel übergeht.

Auch hier begegnet die Destillation Schwierigkeiten, da sich das Oel spontan, wie schon beim Zimmtaldehyd bemerkt, zersetzt. Die Masse beginnt plötzlich aufzuschäumen,

und erfüllt sofort das ganze Destillationsgefäss mit blasiger Kohle.

Die Analyse des erwähnten Oeles ergab die Zahlen:

0,1817 g Subst. ergaben
0,3864 g CO_2
0,0853 g H_2O

$C_6H_4(NO_2)CH=NCH_3$

	Berechnet:	Gefunden:
% C	58,54	58,01
% H	4,87	5,2

0,1430 g Subst. ergaben
21,4 ccm Stickstoff bei 20° und 753 mm

Berechnet:	Gefunden:
17,08	17,07

Die Bildungsgleichung war also folgende:

$$C_6H_4(NO_2)CHO + H_2NCH_3 =$$
$$C_6H_4(NO_2)CH=NCH_3 + H_2O$$

Das Oel zersetzt sich sehr leicht.

In gleicher Weise vereinigt sich o-Nitrobenzaldehyd mit Aethylamin, indem auch hier der Aldehyd sich in ein gelbes Oel verwandelt. Eine Reindarstellung des Oeles gelang nicht, da die erwähnten Zersetzungserscheinungen dies verhinderten.

Es wurde deshalb auch auf die Reduktion des ersten Kondensationsproduktes verzichtet.

Es wird also durch die angeführten Versuche weiterhin bestätigt, dass die Aldehyde sich mit primären Aminen unter Austritt von Wasser nach dem allgemeinen Schema:

$$X-CHO + H_2Ny = XCH=Ny + H_2O$$

verbinden. Diese Vereinigung geht quantitativ von statten. Die Kondensationsprodukte zerfallen leicht wieder in ihre Komponenten.

Die Reaktionsprodukte lassen sich leicht reduzieren, wenn auch hier die Ausbeute hinter der Erwartung zurückbleibt.

Lebenslauf

Ich, Karl Andree, evangelischer Konfession, wurde am 15. Oktober 1875 als Sohn des verstorbenen Oberingenieurs Karl Andree und seiner Ehefrau Bertha, geb. Vettin, zu Hamburg geboren. Ich besuchte zuerst die höhere Bürgerschule in Gotha, von 1886—1891 das Realgymnasium zu Kassel, und von Ostern 1891 an das Realgymnasium am Zwinger zu Breslau, das ich Ostern 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich studierte Naturwissenschaften an den Universitäten Breslau und Berlin, indem ich mich besonders der Chemie widmete.

Am 26. Oktobter 1899 bestand ich das Verbandsexamen. Am 28. Februar 1902 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Ahrens, Bäumker, Biedermann, Cuhn, Cohn †, Ebbinghaus, Fock, Frech, Freudenthal, Gabriel, Gürich, Hintze, Hoppe, Jahn, Klein, Kühling, Ladenburg, Landolt, Lasson, Liebermann, O. E. Meyer, Milch, Reissert, Rosenheim, Rüdorff, Scholtz, Schotten, H. Traube, W. Traube, Volz, Weeren, Wichelhaus, Will, Witt, Wolffenstein.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen

1. Es ist zur Zeit nicht möglich, eine sichere Entscheidung zwischen der Berthelot'schen und der Traube'schen Ansicht über die Einwirkung des Hydroperoxydes auf Permangansäure zu treffen.
2. Das Conydrin ist wahrscheinlich als die aktive Form des Ladenburg'schen Pipecolylmethylalkins aufzufassen.
3. Die geologischen Klimaschwankungen auf der Erde werden wesentlich durch den wechselnden Kohlensäuregehalt der Atmosphäre bedingt.
4. Der Perowskit ist im regulären System zu belassen.